

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2003071281
PUBLICATION DATE : 11-03-03

APPLICATION DATE : 06-09-01
APPLICATION NUMBER : 2001269705

APPLICANT : FUKUI PREFECTURE;

INVENTOR : UNRYU TSUNEMUNE;

INT.CL. : B01J 21/08 B01J 35/02 B01J 35/10 C09D 1/00 C09D 5/00 C09D183/02 C09D183/04

TITLE : POROUS PHOTOCATALYST AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a porous photocatalyst capable of being applied to the surface of an organic polymeric material so as to be able to prevent the embrittlement of an organic polymeric substrate due to photocatalytic reaction.

SOLUTION: Urea or a metal salt is added to a silicon alkoxide as a pore forming component by a sol-gel method using the silicon alkoxide, and a titanium oxide powder having photocatalytic activity is dispersed in the silicon alkoxide to gelatinize the silicon alkoxide. Thereafter, urea or the metal salt is eluted to manufacture the porous photocatalyst.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-71281

(P2003-71281A)

(43)公開日 平成15年3月11日(2003.3.11)

(51)Int.Cl. ²	識別記号	F I	テ-マト*(参考)
B 0 1 J 21/08		B 0 1 J 21/08	M 4 G 0 6 9
35/02		35/02	J 4 J 0 3 8
35/10	3 0 1	35/10	3 0 1 C
C 0 9 D 1/00		C 0 9 D 1/00	3 0 1 H

審査請求 有 請求項の数 4 OL (全 4 頁) 最終頁に統く

(21)出願番号 特願2001-269705(P2001-269705)

(71)出願人 592029256

福井県

福井県福井市大手3丁目17番1号

(22)出願日 平成13年9月6日(2001.9.6)

(72)発明者 宮下 節男

福井県鯖江市三六町1丁目1番34号

(72)発明者 宮崎 孝司

福井県福井市桃園1-3-18

(72)発明者 雲竜 常宗

福井県坂井郡芦原町舟津9-37 リヴェールⅠ 201号室

最終頁に統く

(54)【発明の名称】 多孔性光触媒及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 光触媒反応による有機高分子基材の脆化を防止して有機高分子材料の表面に被覆できる多孔性光触媒を提供する。

【解決手段】 シリコンアルコキシドを用いたゾルゲル法で、細孔生成用として尿素あるいは金属塩類を添加し、光触媒活性を有する酸化チタン粉末を分散させた状態でゲル化させた後、尿素あるいは金属塩類を溶出させることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化チタンが均一に分散したシリカゲルからなり、孔径が2 nm～200 nmの範囲の細孔を多数有することを特徴とする多孔性光触媒。

【請求項2】 シリコンアルコキシドに尿素または金属塩類を添加してアルコール溶液を調製し、このアルコール溶液に酸化チタン粉末を分散した混合液をゲル化させた後、尿素または金属塩類を溶出させて多数の細孔が形成されることを特徴とする多孔性光触媒の製造方法。

【請求項3】 請求項1記載の多孔性光触媒が表面に被覆されたことを特徴とする有機高分子材料。

【請求項4】 シリコンアルコキシドに尿素または金属塩類を添加してアルコール溶液を調製し、このアルコール溶液に酸化チタン粉末を分散した混合液で有機高分子材料の表面を被覆した後、この混合液をゲル化させ、続いて尿素または金属塩類を溶出させて多数の細孔が形成されることを特徴とする多孔性光触媒で被覆された有機高分子材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、環境浄化を目的とした多孔性光触媒とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、太陽光や紫外線ランプ照射で有機物を分解する光触媒酸化チタンが注目され、その機能を利用した環境浄化用の素材開発が盛んに行われている。その中で、活性炭の様な吸着機能も付与し、それによる有害物質の効率的な除去効果を期待しての酸化チタンと多孔材の複合化が試みられている。また、光触媒市場のよりいっとうの拡大を図るために、繊維やプラスチック材料表面に光触媒酸化チタン層を形成させる技術の確立も要望されている。

【0003】これまで、酸化チタンと多孔材との複合化については、特開平9-948号公報では活性炭に酸化チタンの水分散スラリー塗布する方法が、また、特開平8-332378号公報では有機物とチタン含有溶液との混合物を炭化する方法が提案されている。しかし、前者は活性炭と酸化チタンとの密着性が小さい。また、後者は炭化の際、チタン化合物が光触媒活性を示す結晶構造の酸化チタンを生成する再現性に問題点がある。

【0004】また、酸化チタンを有機高分子材料の表面に被覆する方法として、特開平10-296920号公報では、酸化チタンを無機不活性物質で被覆した複合粒子を積層することを提案している。しかし、この酸化チタン複合粒子の具体的な製法は記載されておらず、また、この複合粒子を積層する際、樹脂溶液に混合する方法を採っており、酸化チタン表面が樹脂で覆われ、光触媒活性が発現されない恐れがある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】これらの問題点も含

め、光触媒の多孔化と有機高分子材料との複合化のためには次の課題を解決しなければならない。

1. 細孔生成処理あるいは他の多孔質素材との複合化による多孔性の付与。

2. 他の素材との複合化の場合、密着性を良くするため、酸化チタン原料として塩化チタンやチタンアルコキシドを主に用いるが、複合の結果、光触媒活性がほとんどみられないか、あるいは低下する傾向にある。

3. 上記塩化チタンやチタンアルコキシドから光触媒活性が発現するアナターゼタイプの酸化チタンを得るには約400°C以上の加熱処理が必要で、有機高分子素材にはこの処理は施せない。

4. 有機高分子素材表面に直接酸化チタン層を形成させると基材自身が光触媒反応を受け損傷するため、保護する手段が必要となる。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らはシリコンアルコキシドを用いたゾルゲル法を採用し、細孔生成用として尿素あるいは金属塩類を添加し、光触媒活性を有する酸化チタン粉末を分散させた状態でゲル化させた後、尿素あるいは金属塩類を溶出させることで多孔性のシリカゲル-酸化チタン複合体を得た。この方法により上記課題を解決できることを見いたしました。

【0007】即ち、本発明の多孔性光触媒は酸化チタンが均一に分散したシリカゲルからなり、孔径が2 nm～200 nmの範囲の細孔を多数有することを特徴とする。

【0008】また、その製造方法はシリコンアルコキシドに尿素または金属塩類を添加してアルコール溶液を調製し、このアルコール溶液に酸化チタン粉末を分散した混合液をゲル化させた後、尿素または金属塩類を溶出させて多数の細孔が形成されることを特徴とする。

【0009】また、本発明の多孔性光触媒で被覆された有機高分子材料及びその製造方法はシリコンアルコキシドに尿素または金属塩類を添加してアルコール溶液を調製し、このアルコール溶液に酸化チタン粉末を分散した混合液で有機高分子材料の表面を被覆した後、この混合液をゲル化させ、続いて尿素または金属塩類を溶出させて多数の細孔が形成されることを特徴とする。

【0010】シリコンアルコキシドの溶媒として用いるアルコール（メチルアルコールやエチルアルコールなど）と水どちらにも可溶な尿素や金属塩類（例えは塩化マグネシウム、ヨウ化カリウムなど）を添加しておき、ゲル化後温水で溶出することによってシリカゲル中に多数の細孔が生成する。これら添加する尿素や金属塩類を選択することにより、細孔径を制御できる。

【0011】よって、シリカゲル中に分散している酸化チタン粉末はこれらの細孔を通して外気と接することが可能になる。

【0012】ゲル化を促進するための加熱処理温度は1

00°C前後だから、酸化チタンは共存物質と反応することもなく、その光触媒活性は維持される。また、有機高分子（繊維、織編物、プラスチックシートなど）に被覆する場合も、このゲル化促進のための加熱処理温度による有機高分子への影響はほとんどない。

【0013】酸化チタンがシリカゲル中に分散している構造のため、酸化チタンと有機高分子基材との直接接触することではなく、光触媒による有機高分子の劣化はない。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明で用いられるシリコンアルコキシドとしてはテトラエチルオルソシリケート、テトラメチルオルソシリケート、シランカップリング剤などが挙げられる。

【0015】また、酸化チタン粉末としては、例えば、日本アエロジル（株）製P25が挙げられる。光触媒活性を有するものなら、これに限定されない。

【0016】細孔を生成させるための添加剤としては、尿素や塩化マグネシウム、ヨウ化カリウムなどの金属塩類が挙げられるが、水及びアルコールに容易に溶解し、アルコキシドのゲル化後ゲル内部で固化し、水あるいは温水などで溶出されるものならこれらに限定されない。

【0017】本発明の多孔性光触媒に被覆される有機高分子材料は天然物および合成品を問わず、繊維、織編物、不織布（例えば紙）、プラスチックフィルム、木材などが挙げられる。

【0018】本発明の多孔性光触媒は酸化チタンがシリカゲル中に分散している構造のため、酸化チタンが有機高分子基材と直接接觸することはないが、有機高分子基材の保護を完全にするために、シリコンアルコキシドだけのアルコールー水溶液で有機高分子材料の表面をディップコーティングなどの方法で前処理しても良い。

【0019】また、シリコンアルコキシドに尿素または金属塩類を添加してアルコール溶液を調製し、このアルコール溶液に酸化チタン粉末を分散した混合液を有機高分子材料の表面に被覆する方法としては、ディップコーティング、塗布、スプレーコーティングなどが挙げられる。

【0020】

【実施例1】テトラエチルオルソシリケート34.7gにエチルアルコール12ccを加えた溶液に尿素10gを溶かす。これに酸化チタン粉末5gを加え、スタラーで分散させ、6規定塩酸1ccと水11ccを加え、攪拌しながら60°Cの湯浴中で加熱しゲル化させた。この

ゲルをさらに120°Cの乾燥機中で加熱した。これを60~70°Cの温水で洗い、乾燥させた。この合成粉末の細孔分布を窒素吸着法で測定したところ、孔径6nmと40nmの細孔をもち、その容積は0.5cc/gを示した。そしてメチレンブルー吸着量は15mg/gを示した。その光触媒活性を40ppmのチオシアニ酸イオン100mlに合成粉末600mgを加え調べた結果、チオシアニ酸イオンは25時間の紫外線照射(10W/m²)で全量消失した。

【0021】

【実施例2】テトラエチルオルソシリケート34.7gにエチルアルコール12ccを加えた溶液に尿素10gを溶かす。これに酸化チタン粉末5gを加え、スタラーで分散させ、6規定塩酸1ccと水11ccを加え、粘性が生じるまで攪拌する。この液を、前もってテトラエチルオルソシリケートのエチルアルコールー水溶液でディップコートしたポリエステル織物にディップコーティングし、100°Cで乾燥しゲル化させた後、湯洗いした。この処理で1.5mg/cm²のシリカゲルー酸化チタン複合体がポリエステル織物に固着された。このシリカゲルー酸化チタンが被覆されたポリエステル織物の5cm角片を10ppmのメチレンブルー水溶液100cc中に浸漬し、紫外線(10W/m²)を照射したところ、20時間の照射で溶液中のメチレンブルー全量が消失した。また、シリカゲルー酸化チタン被覆ポリエステル織物自身に吸着されたメチレンブルーはさらに2日間の紫外線照射で消失した。これらの処理で基材のポリエステル織物の光触媒による損傷は認められなかった。

【0022】

【発明の効果】本発明により、酸化チタンが均一に分散したシリカゲルからなり、孔径が2nm~200nmの範囲の細孔を多数有する吸着機能を併せもった多孔性光触媒が得られる。

【0023】また、シリコンアルコキシドに尿素または金属塩類を添加してアルコール溶液を調製し、このアルコール溶液に酸化チタン粉末を分散した混合液で有機高分子材料の表面を被覆した後、この混合液をゲル化させ、続いて尿素または金属塩類を溶出させる方法で、多孔性光触媒で被覆された有機高分子材料が得られる。

【0024】この多孔性光触媒は酸化チタンがシリカゲル中に分散している構造のため、酸化チタンと有機高分子基材と直接接觸しないため、有機高分子材料は光触媒による劣化は受けない。

フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	(参考)
C 0 9 D	5/00	C 0 9 D	Z
183/02		183/02	
183/04		183/04	

F ターム(参考) 4G069 AA03 AA08 AA12 BA02A
 BA02B BA04A BA04B BA20A
 BA20B BA21C BA38 BA48A
 BE19C CA10 CA19 EC14X
 EC14Y EC15X EC15Y EC16X
 EC16Y EC17X EC17Y FA01
 FB30 FB48 FC03
 4J038 DL021 DL031 HA216 JB24
 KA06 PA18 PA21